

PAT-NO: JP363118309A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 63118309 A
TITLE: OPTICAL MEMORY MATERIAL
PUBN-DATE: May 23, 1988

INVENTOR-INFORMATION:

NAME
TANAKA, HIROSHI
TSUCHIYA, JUN

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
IDEMITSU KOSAN CO LTD	N/A

APPL-NO: JP61264193

APPL-DATE: November 6, 1986

INT-CL (IPC): C08F220/20, C08F212/34 , G03C001/72 , C08F226/06

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide an optical memory material containing a guest molecule exhibiting photo-isomerization by the transfer of proton and composed of a crosslinked polymer obtained by the copolymerization of a polyvalent vinyl monomer and a vinyl monomer containing metal-free phthalocyanine.

CONSTITUTION: An optical memory material composed of a crosslinked polymer obtained by the copolymerization of (A) a vinyl monomer of formula (R is H or alkyl; Py is an atomic group bonded with a metal-free phthalocyanine directly or via other group) and (B) a polyvalent vinyl monomer (e.g. glyceryl trimethacrylate, divinylbenzene, etc.) usually in the presence of (C) a polymerization initiator such as benzoyl persulfide, ammonium persulfate, etc.

It has excellent hole-retaining performance at elevated temperature.
The
obtained optical memory material has an expanded temperature range to
retain
the hole when used as a photo-chemical hole-burning memory.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-118309

⑤ Int.Cl.⁴
 C 08 F 220/20
 212/34
 G 03 C 1/72
 // C 08 F 226/06
 (C 08 F 212/34
 226/06)

識別記号
 MMV
 MJY
 3 5 3
 MNL

庁内整理番号
 8620-4J
 7445-4J
 Z-6906-2H
 8620-4J

④ 公開 昭和63年(1988)5月23日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

④ 発明の名称 光記憶材料

② 特 願 昭61-264193

② 出 願 昭61(1986)11月6日

③ 発 明 者 田 中 宏 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1720番地
 ③ 発 明 者 土 屋 潤 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1218番地の2
 ⑦ 出 願 人 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
 ⑦ 代 理 人 弁理士 福村 直樹

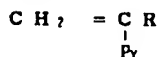
明 細 書

1. 発明の名称

光 記 憶 材 料

2. 特許請求の範囲

式



(ただし、Rは水素原子またはアルキル基を示し、Pyはメタルフリーのフタロシアニンが直接にまたは他の基を介して結合している原子団を示す。)

で表わされるビニルモノマーと多価ビニルモノマーとを共重合させて得た架橋ポリマーからなる光記憶材料。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

この発明は、プロトン移動によって光異性化を示すゲスト分子を有する架橋ポリマーからなる光記憶材料に関するものである。

[従来の技術およびその問題点]

プロトン移動により光異性化を示すゲスト分子を用いた光記憶材料としては、例えばメタルフリーポルフィリン、メタルフリークロリン、メタルフリーフタロシアニン、キニザリンなどの光により互変異性化反応を行う分子(以下ゲスト分子)をアルコール、アルカンあるいはアルカノールなどの溶媒に溶解し、これを凍結して媒体としたり、ポリビニルカルバゾール、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリカーボネートなどのポリマー(以下、ホスト分子)の溶液中に前述のゲスト分子を分散させた系が使用されている。

ところが、このような形態からなる光記憶材料は、ゲスト分子とホスト分子とは化学的に結合してはならず、単に電子的相互作用のみで結合していることから立体的な規制効果はなく、3~80Kという分子の回転量が大きくなる領域での昇温に伴うホールの保持性が悪いという根本的な欠点を有するものであった。

このような欠点を解消するために、ホスト分子であるポリマーとして架橋性ポリマーを使用することが特開昭61-184535号公報において提案されている。

すなわち、この公報では、光異性化分子を包含するマトリクスが、架橋されたポリマーからなることを特徴とする光学記録材料が記載されており、そのうちの、光異性化分子として、具体的にはメタルフリーフタロシアニン、メタルフリーポルフィン、メタルフリークロリンやそれらの誘導体^なとプロトン移動形互変異性化分子、またキニザリン及びその誘導体など分子内、分子間の水素結合変換形の分子やさらにジメチル- σ -テトラジン、ジエチル- σ -テトラジンなど光分解反応性分子などを想定している。また、この光学記録材料は、マトリクス分子中に上記光異性化分子等を分散してこれを含み、かつマトリクス分子が互いに高度に架橋した網目構造となっているものであり、さらに光異性化分子等に対する書き込み波長領域と光吸収領域が異なっているものであれ

使用温度範囲が若干拡大されてはおり、またその公報には80 K以下でのメモリ保持性が高い旨の記載があるものの実施例では高々40~50 K程度の温度まででしかないことが明らかにされており、未だ満足なものではないと考えられる。

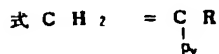
〔発明の目的〕

この発明の目的は、前記問題点を解決し、温度上昇に伴うホール保持性の良好な光記憶材料を提供することにある。

この発明の他の目的は、光化学ホールバーニングメモリーとして使用した場合に、ホールが保持される温度範囲を従来のものよりも拡大することができる光記憶材料を提供することである。

〔問題点を解決するための手段〕

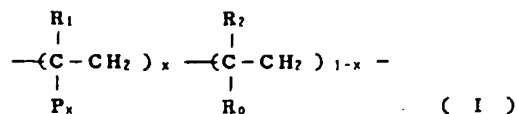
前記目的を達成するためのこの発明の概要は、



(Rは水素またはアルキル基を示し、Pyはメタルフリーのフタロシアニンが直接にまたは他の基を介して結合している原子団を示す。) で表わされ

ばよい、とされている。

これとは別に、一般式



(式中、R₁ 及び R₂ は水素又はメチル基、R₀ は、嵩高なアルキル基又は芳香族基が、主鎖に直接結合又はアミド基若しくはカルボキシ基を介して結合している嵩高な基、Pyはプロトン移動型の光異性化分子が、主鎖に直接結合又は2価の基を介して結合している原子団、そしてxは零以外の実数を意味する) で表される構造単位を有するオレフィン性二重結合を有する化合物から得た重合体の側鎖にプロトン移動型の光異性化原子団と、それを立体規制する嵩高な基とを結合させたことからなる重合体が、特開昭80-188405号公報に記載されている。

しかしながら前者の場合では、可使用温度の上限が20 Kであるという点で、その利用分野が制限されており、また後者のものは前者のものよりも可

るビニルモノマーと多価ビニルモノマーとを共重合させて得た架橋ポリマーからなる光記憶材料である。

前記式で表されるビニルモノマーのうち、Rは水素またはメチル基、エチル基、プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、ペンチル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、アミル基などの低~中級アルキル基を有するものである。

また、Pyで表されるものは、メタルフリーのフタロシアニンが直接にまたは他の基を介して結合している原子団であり、他の基とはフェノキシ基、カルボキシ基、カルボニル基、スルホン基、アミノ基、シアノ基などを指している。

前記式で表わされる各種のビニルモノマーの内、イソプロペニルテトラフェノキシフタロシアニンが好ましい。

このようなビニルモノマーに対して共重合を行う多価ビニルモノマーとしては、例えばジビニルベンゼン、グリセリルトリメタクリレート、1,

4-ブタンジオールジメタクリレート、エチレンジグリコールジメタクリレート、ビスフェノールジメタクリレート、1,2-エチレンジビニルエーテルなどがある。

前記式で表わされるビニルモノマーと多価ビニルモノマーとを共重合させるにあたっては、均一系であっても不均一系であってもよく、溶液重合、バルク重合のいずれであっても良い。

また共重合に使用する重合開始剤としては過酸化ベンゾイル、ジローブチルヒドロペルオキシド、ジクミルヒドロペルオキシド、ジローブチルペルオキシド、クメンペルオキシド、アゾビスイソブチロニトリル、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムなど通常重合反応に供するものであればいずれも使用することができる。

共重合は、本質的にはどのようなタイプによってもよいが、最も一般的には熱重合によって行う。

共重合の結果、三次元網目構造の架橋ポリマーが得られ、その架橋ポリマーの主鎖には、直接ま

に、フェノールを用いたことのみである。他の操作、収率等は、ほぼ同様であった。

② T P P c のフリーデルクラフツ反応によるアセチル化

100 m l の丸底フラスコに、T P P c 180 g、二酸化炭素70 m l を加えた。加熱攪拌(30分)後、放冷し、塩化アルミニウム0.3gを加えた。蒸溜したばかりの無水酢酸 0.2 m l を滴下した。3時間加熱還流すると目的物が沈殿してきた。デカンテーションにより上澄みを取りのぞき、残りをろ過した。固形分を得、n-ヘキサンで洗浄した。固形分を塩化メチレン100 m l、水100 m l で抽出し、有機層を得た。ろ過し、乾燥してから、溶媒を除去するとアセチルT P P c が 120 g、収率85%で得られた。

③ アセチルT P P c のウィティヒ反応によるイソプロベニル化

100 m l の丸底フラスコに、メチルトリフェニルホスホニウムブロマイド 0.16 g を

たは他の基を介してメタリフリーのフタロシアニンが結合している。

共重合に供するビニルモノマーと多価ビニルモノマーは、後者100 重量部に対して前者を 10^{-4} ~1 重量部の範囲で配合し、最終的に得られる架橋ポリマー中に、フタロシアニンの含有量が $1/100 \sim 1/1,000,000$ (重量比) となるように調節すると、好ましい光記憶特性を有するポリマーを得ることができる。

【実施例】

以下、具体的に実施例、比較例を示して本発明の構成および効果をより詳細に説明する。

(モノマーの合成)

① テトラフェノキシフタロシアニン(以下T P P c と略記)の合成

T P P c の合成は、Arthur W. Snow らのテトラクミルフェノキシフタロシアニンの合成(J. Am. Chem. Soc., 1984, 106, 4710)にならった。

異なる点は、クミルフェノールの代わり

とり、アルゴンガスで置換した。無水テトラヒドロフラン10 m l を加え、カリウムt-ブトキシ50 g を無水テトラヒドロフラン10 m l に溶かした溶液を滴下した。30分間室温で攪拌した後、アセチルT P P c 40 g を20 m l の無水テトラヒドロフランに溶かした溶液を5分間で滴下した。さらに、90分間攪拌し、水1 m l を加えた。1時間放置し、塩化メチレン 200 m l と水200 m l で抽出した。有機層をとり、水200 m l で洗浄した。乾燥後、溶液を留去すると、イソプロベニルT P P c (以下、I P T P P c と称する。)が28 g、収率85%で得られた。

(実施例1)

I P T P P c 1 g をジビニルベンゼン[東京化成(株)製]10 g に溶かした溶液に過酸化ベンゾイル65 g を加える。シャーレに厚さ1 mm となるように過酸化ベンゾイル入りの溶液を入れ、加熱装置に入れた。加熱装置内を、減圧とアルゴンの導入とをくり返すことにより、アルゴン置換した。70

で12時間反応後、膜状の試料を得た。

(比較例1)

TPPC 0.9 gをテトラヒドロフラン10mlに溶かした液と、ポリスチレン〔出光石油化学(株)製 ~~出光石油化学(株)製~~、GPPS HH 30E〕10gをテトラヒドロフラン50mlに溶かした液を十分に混合した。次にメタノールを滴下して再沈させた。300℃、50 kg/cm²の圧力にて5分間かけてプレス加工することにより、1mm厚の板状の試料を得た。

(実施例2、比較例2)

実施例1および比較例1でそれぞれ得た2種の試料について、3Kにおいてパルス色素レーザー(波長:704.6 nm、照射強度:3×10⁻⁵J/パルス ~~パルス~~)を用いてその吸収スペクトル中にホールを生成させた。その後、種々の温度(Ta)に昇温し、再び3Kに冷却してホールを観測する温度サイクルを行なったところ、第1図に示す結果を得た。この第1図において縦軸は最初のホールとの面積比である。

明らかに架橋系(実施例1に係る膜状試料)の方が昇温によるホールの減衰が少なくなっていた。すなわち、60Kにおいて、架橋系の方が分散系(比較例1に係る板状試料)に比べて40%程度、面積の減少が抑えられており、ホールの保持性(耐熱性)が向上していることがわかる。

〔発明の効果〕

この発明は、以上に説明した通りメタルフリーのフタロシアニンを含む架橋ポリマーを光記憶材料に使用したことから、3~80Kさらには80KまでにおけるPHB(光化学的ホールバーニング)ホールの保持性(耐熱性)を一段と向上させることが可能であるという効果がある。

4. 図面の簡単な説明

図面は、実施例1および比較例1によって得たポリマーPHBホールの保持性を示したグラフである。

特許出願人 出光興産株式会社
代理人 弁理士 福村直樹

第1図

